



JP2004018459



INVESTOR IN PEOPLE

PN - JP2004018459 A 20040122
PD - 2004-01-22
PR - JP20020175494 20020617
OPD - 2002-06-17
TI - COMPOSIT OF CALCIUM PHOSPHATE AND SYNTHETIC RESIN, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME
AB - <P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite of calcium phosphate and a synthetic resin, having excellent processability, impact resistance and biocompatibility, and effectively preventing the deterioration at sterilization treatment; and to provide a method for producing the composite. <P>SOLUTION: The composite of the calcium phosphate and the synthetic resin is obtained by subjecting calcium phosphate particles, previously partially cross-linked synthetic resin particles I, and non-crosslinked synthetic resin particles II to a pressurized heat treatment, and subjecting the product to a sterilization treatment by ethylene oxide gas. <P>COPYRIGHT: (C)2004,JPO
IN - HIRADE TSUNEO; KUBOTA YUKIO
PA - PENTAX CORP
IC - A61K6/06; A61F2/28; C08J7/00; C08K3/32; C08L25/06; C08L33/00; C08L101/00; A61C13/087

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18459

(P2004-18459A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 61 K 6/06	A 61 K 6/06 A	4 C 0 8 9
A 61 F 2/28	A 61 F 2/28	4 C 0 9 7
C 0 8 J 7/00	C 0 8 J 7/00 C E R A	4 F 0 7 3
C 0 8 K 3/32	C 0 8 K 3/32	4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/06	C 0 8 L 25/06	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-175494 (P2002-175494)	(71) 出願人	000000527
(22) 出願日	平成14年6月17日 (2002. 6. 17)		ペンタックス株式会社
			東京都板橋区前野町2丁目36番9号
		(74) 代理人	100080012
			弁理士 高石 橋馬
		(72) 発明者	平出 恒男
			東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭
			光学工業株式会社内
		(72) 発明者	久保田 幸雄
			東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭
			光学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4C089 AA01 AA10 BA16 BE01 BE02
			CA05
			4C097 AA01 BB01 DD02 DD07 EE03
			FF20 MM01 SC01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸カルシウム—合成樹脂複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、滅菌処理時の劣化を効果的に防止したリン酸カルシウム—合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体は、リン酸カルシウム粒子、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Ⅰ、及び架橋されていない合成樹脂粒子Ⅱとを加圧加熱処理してなり、エチレンオキサイドガスにより滅菌処理されていることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リン酸カルシウム粒子と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子 I と、架橋されていない合成樹脂粒子 II とを加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記複合体は、エチレンオキサイドガスにより滅菌処理されていることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子同士が接合していることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子 II の含有量が、前記合成樹脂粒子 I 及び II の合計量に対して 0～50 重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子 I 及び II が非水溶性のアクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が予め焼成されていることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子は 0.001～10 mm の平均粒径を有し、多孔質であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子のカルシウム／リンのモル比が 1.4～2.0 であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子／前記合成樹脂粒子の重量比が 1/9～8/2 であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を製造する方法において、(a) 前記リン酸カルシウム粒子を予め焼成する工程と、(b) 前記合成樹脂粒子と前記リン酸カルシウム粒子とを成形型に充填する工程と、(c) 前記合成樹脂粒子同士が接合するように、前記成形型内の充填物を加圧加熱処理する工程と、(d) 得られた複合体をエチレンオキサイドガスにより滅菌処理する工程とを有することを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体の製造方法において、前記リン酸カルシウム粒子の焼成温度が 500～1300℃であることを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体の製造方法において、前記加圧加熱処理を真空又は酸素を含まない雰囲気中で行うことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、滅菌処理時にほと

10

20

30

40

50

んど劣化しないリン酸カルシウム—合成樹脂複合体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リン酸カルシウムは生体適合性に優れ、人口歯根、骨補強材、歯科用セメント等の生体材料として利用されているが、セラミックスであるために韌性に劣り、耐衝撃性を必要とする部分には使用できない。そのため、人口歯根、骨補強材等はチタンやステンレススチール等、人体為害性のない金属材料により形成されている。しかしながら、生体適合性の観点からはリン酸カルシウム系化合物の方がはるかに優れているため、リン酸カルシウム系化合物、なかでもハイドロキシアパタイトを使用することが望まれている。

【0003】

このような事情下で、リン酸カルシウム系化合物をガラス材料、金属材料、合成樹脂等と複合化することが試みられており、既に一部は実用化されている。ところがガラス材料と複合化した場合、ガラスが生体内で経時的に溶出するだけでなく、韌性が不足するという問題がある。

【0004】

リン酸カルシウム系化合物と金属材料との複合材は、一般に金属枠内にリン酸カルシウム系化合物粒子を埋設するか、金属粉体とリン酸カルシウム系化合物粉体との混合物を焼結することにより得られる。しかしながら、前者の場合、生体内でリン酸カルシウム系化合物のズレが生じる恐れがある。また後者の場合、複合焼結体の表面に露出しているリン酸カルシウム系化合物粒子が脱落しやすい。

【0005】

溶融した合成樹脂とリン酸カルシウム粒子と混練し、複合化する試みも行われているが、混練時にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすく、また複合体を成形加工する際に溶融した合成樹脂粒子が、リン酸カルシウム粒子の表面を覆いやすい欠点がある。さらに切削加工時にバリが生じるといった問題もある。

【0006】

このため本出願人は先に、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂の架橋粒子とを加圧加熱処理することにより、合成樹脂の架橋粒子同士を接合させることを提案した（特願2001-064032号）。さらに架橋されていない合成樹脂粒子を用い、合成樹脂粒子同士を接合させることにより、水分に対して比較的安定なリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を作製することを提案した（特願2001-343489号）。しかし、これらの複合体は優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するが、高温高圧の水蒸気を使用するオートクレーブ滅菌処理を行うと、強度が大きく低下するという問題があることが分かった。

【0007】

従って本発明の目的は、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、滅菌処理時の劣化を効果的に防止したリン酸カルシウム—合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、リン酸カルシウム—合成樹脂複合体を作製した後、エチレンオキサイドガスを用いて滅菌処理を行うことにより、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、滅菌処理時にほとんど劣化しないリン酸カルシウム—合成樹脂複合体が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0009】

すなわち、本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体は、リン酸カルシウム粒子と、予め少なくとも部分的に架橋されている合成樹脂粒子Iと、架橋されていない合成樹脂粒子IIとを加圧加熱処理し、その後エチレンオキサイドガスにより滅菌処理されていることを特徴とする。

【0010】

本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体では、予め少なくとも部分的に架橋した合成

樹脂粒子Ⅰ及び架橋されていない合成樹脂粒子ⅡⅡからなる合成樹脂粒子同士は接合しているのが好ましい。加圧加熱処理により合成樹脂粒子Ⅰはある程度形状を保ったまま軟化して接合し、架橋されていないために熱可塑性を有する合成樹脂粒子ⅡⅡは、軟化するか溶融して各粒子間の空隙に入り込む。各粒子間の空隙を充填する合成樹脂粒子ⅡⅡはバインダーとして機能する。

【0011】

リン酸カルシウム粒子は、通常の状態では合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡⅡによって強固に保持されているが、切削研磨時には合成樹脂粒子相互の界面、及びリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との界面で剥離が起こる。従って本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体は極めて加工性に優れている。またリン酸カルシウム—合成樹脂複合体をエチレンオキシドガスで滅菌処理することにより、滅菌処理時に生じる劣化を効果的に防止することができる。

【0012】

架橋されていない合成樹脂粒子ⅡⅡの含有量は、合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡⅡの合計量に対して0～50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡⅡはいずれも非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなるのが好ましく、ポリメチルメタクリレートからなるのが特に好ましい。

【0013】

本発明に使用するリン酸カルシウム粒子としては、多孔質粒子であって、予め500～1300℃で焼成したものが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001～10mmであるのが好ましく、カルシウム／リンのモル比は1.4～2.0であるのが好ましい。

【0014】

本発明の複合体において、リン酸カルシウム粒子／合成樹脂粒子の重量比は1／9～8／2であるのが好ましい。加圧加熱処理は真空又は酸素を含まない（A₁ガス等の不活性ガス）雰囲気中で行うのが好ましい。

【0015】

また本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体の製造方法は、（a）前記リン酸カルシウム粒子を予め焼成する工程と、（b）前記合成樹脂粒子と前記リン酸カルシウム粒子とを成型型に充填する工程と、（c）前記合成樹脂粒子同士が接合するように、前記成型型内の充填物を加圧加熱処理する工程と、（d）得られた複合体をエチレンオキシドガスにより滅菌処理する工程とを有することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

〔1〕 合成樹脂粒子

本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体に使用する合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子Ⅰを必須成分として含有し、必要に応じてさらに架橋されていない合成樹脂粒子ⅡⅡを含有する。図1に示すように、充填時にはリン酸カルシウム粒子100、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子Ⅰ及び架橋されていない合成樹脂粒子ⅡⅡの間にそれぞれ空隙が存在する。

【0017】

合成樹脂粒子ⅡⅡの含有量は、合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡⅡの合計量に対して0～50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子ⅡⅡの含有量が50重量%超の場合、加圧加熱処理する工程で多孔性のリン酸カルシウム粒子内に合成樹脂粒子ⅡⅡが侵入する恐れがあるのみならず、複合体の加工性も低い。

【0018】

予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂Ⅰ、及び架橋されていない合成樹脂粒子ⅡⅡとしては、人体為害性のないものであれば限定的でなく、公知の材料を用いることができる。合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡⅡは好ましくは非水溶液のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂等からなり、特に好ましくはポリメチルメタクリレートからなる。合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡⅡ

は同じ材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。

【0019】

合成樹脂I及びIIの平均粒径はいずれも0.05~500 μ mであるのが好ましく、0.1~100 μ mであるのがより好ましい。合成樹脂粒子I及びIIの平均粒径は、リン酸カルシウム粒子の平均粒径よりも小さいのが好ましい。

【0020】

[2] リン酸カルシウム粒子

リン酸カルシウム粒子のカルシウム／リンのモル比は1.4~2.0とするのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の具体例としては、ハイドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のアパタイト類、リン酸三カルシウム及びリン酸四カルシウム等、又はこれらの混合粉体が挙げられる。 10

【0021】

リン酸カルシウム粒子は、加圧加熱処理前に予め焼成するのが好ましい。焼成温度は500~1300℃が好ましく、700~1200℃がより好ましい。焼成温度が500℃より低いと、加圧加熱処理中にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすくなり、多孔質のリン酸カルシウム粒子を用いた場合には、加圧により変形し、気孔がつぶれてしまう。また焼成温度が1300℃より高いと、リン酸カルシウム粒子の分解又は劣化が起こるので好ましくない。

【0022】

焼成時間（上記焼成温度を保持する時間）は、1~10時間とするのが好ましい。焼成時間が1時間未満であると焼成によるリン酸カルシウム粒子の補強効果が十分に得られない。また10時間を超えて処理しても効果に変化が見られず、コスト高となるだけである。より好ましい焼成時間は2~5時間である。焼成雰囲気は特に限定されないが、リン酸カルシウム粒子の分解を防止するために、大気中で行うのが好ましい。 20

【0023】

リン酸カルシウム粒子は多孔質でも緻密質でも良いが、多孔質粒子の方が好ましい。多孔質粒子の場合、気孔率は20~70%であるのが好ましい。細孔は大小様々であるが、ほぼ10~2000 μ mの径を有するのが好ましい。

【0024】

リン酸カルシウム粒子は、平均粒径が0.001~10 mmとなるように粒度調整するのが好ましい。リン酸カルシウム粒子のより好ましい平均粒径は0.01~6 mmである。リン酸カルシウム粒子の平均粒径が10 mm超であると、成形時にリン酸カルシウム粒子間で、加圧力が低下し合成樹脂粒子同士の接合が十分に起こらなくなるので好ましくない。また0.001 mm未満であると、凝集しやすく分散性が悪くなり、加工時リン酸カルシウム-合成樹脂複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる上にコストが高くなる。 30

【0025】

[3] 複合体の製造

(1) 加圧加熱処理装置

本発明は、リン酸カルシウム-合成樹脂複合体を製造するのに加圧加熱法を利用する。好ましい加圧加熱法としては、熱源に接続した一對の型の間にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物を充填し、加圧しながら加熱する方法が挙げられる。加圧加熱は真空中、又はN₂ 或いはHe、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。 40

【0026】

図2~図4は、真空又は不活性ガス雰囲気中で加圧加熱処理を行う装置の一例を示す。図2において、加圧加熱装置1は、真空ポンプ7が設けられた真空チャンバー6と、その中に配置された成形型2と、成形型2内を上下して成形型2内に充填されたリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物3を加圧する一對のパンチ4a、4bと、各パンチ4a、4bを駆動するラム5a、5bとを有する。成形型2内には、処理温度を測定するための熱電対（図示せず）が設けられている。またガスポンプ11にはガス導入口及びガスボ 50

ンベ（図示せず）が設けられている。

【0027】

各ラム5 a、5 bは、加圧駆動機構9により駆動されてリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物3を加圧するとともに、給電端子（図示せず）を介して接続した電源8から電力の供給を受け、パンチ4 a、4 bを加熱する。またパンチ4 aと4 bの代わりに成形型2を加熱しても良い。制御部10は加圧駆動機構9、電源8、真空ポンプ7及び熱電対に接続しており、成形型2内の加圧力及び加熱温度、真空チャンパー6内の真空度等を制御する。

【0028】

図3に示すように、成形型2は環状構造を有し、断面が円形、小判形、長方形等のキャビティ2 aを有する。各パンチ4 a、4 bは成形型2のキャビティ2 a内を上下動するように、キャビティ2 aよりも僅かに小さい断面を有する。各パンチ4 a、4 bはラム5 a、5 bに固定されている。

【0029】

(2) リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の充填

リン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、合成樹脂I及びIIがリン酸カルシウム粒子100を包囲するように接合するためには、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを成形型2に充填する段階で、図1に示すように合成樹脂粒子I及びIIがリン酸カルシウム粒子100を取り囲むようにしなければならない。

【0030】

リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを混合した後、成形型2のキャビティ2 aに充填する。この時、リン酸カルシウム粒子／合成樹脂粒子の重量比は1／9～8／2が好ましい。重量比が8／2を超えると、リン酸カルシウム粒子の周囲が合成樹脂粒子で満たされず、リン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。一方1／9未満だとリン酸カルシウムの割合が低すぎ、生体適合性が低下するので好ましくない。

【0031】

(3) 加圧加熱処理

リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物3をキャビティ2 aに充填し、図4に示すように成形型2を組立てた後、真空チャンパー6を密閉して真空ポンプ7により脱気し、1 Pa程度の真空度に保つ。その後N₂やHe、Ar等の不活性ガスを導入してもよい。この処理で脱酸素（低濃度）状態にすることにより、合成樹脂の酸化分解を防止できる。

【0032】

制御部10により加圧駆動機構9が作動すると、ラム5 a、5 bの少なくとも一方が互いに近接する方向に移動し、これらに固定されたパンチ4 a、4 bはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物3を加圧する。パンチ4 a、4 bによる加圧力は0.5～50 MPaとするのが好ましく、1.0～20 MPaとするのがより好ましい。加圧力が0.5 MPaより小さいと合成樹脂粒子同士の接合が不十分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなる。また50 MPaより大きくしてもそれに見合う形態保持性の向上が得られず、かえってリン酸カルシウム粒子が崩壊する等の問題が生じるだけである。

【0033】

電源8によってパンチ4 a、4 bを加熱することにより、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I及びIIの混合物3は加圧下で加熱される。またパンチ4 aと4 bの代わりに成形型2を加熱しても良い。リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I及びIIとの混合物3の加熱は、予め設定した昇温プログラムに従って行うのがよい。その場合、成形型2に設けられた熱電対（図示せず）により混合物3の温度を検出し、熱電対の出力を制御部10に入力する。制御部10は入力した温度データに基づき昇温プログラム通りに昇温するための信号を作成し、それを電源8に出力する。電源8は制御部10からの命令に従い、適当な電流をラム5 a、5 bに供給する。

【0034】

加熱温度は、130～300℃であるのが好ましく、150～250℃であるのがより好ましい。加熱温度が130℃未満だと合成樹脂粒子同士及び合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子との密着が不十分となり、複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすい。また加熱温度が300℃超だと合成樹脂粒子が粒子形状を保てず、溶融一体化してしまう場合があるので好ましくない。

【0035】

加熱時間（加熱温度を保持する時間）は1～30分間とするのが好ましい。加熱時間が1分より短いと合成樹脂粒子同士及び合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子との密着が不十分であり、また30分より長くても密着力は向上しないので好ましくない。より好ましい加熱時間は3～10分間である。

10

【0036】

加圧加熱処理終了後のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を室温まで放冷し、成形型より取り出す。複合体の表面にリン酸カルシウムが十分露出していない場合は、表面を研削してもよい。

【0037】

(4) 複合体の構造

成形型2に充填されたリン酸カルシウム粒子と、合成樹脂粒子I及びIIとを加圧加熱処理すると、図5に示すように軟化した合成樹脂粒子IIが伸展されて、合成樹脂粒子I同士の間、及びリン酸カルシウム粒子100と合成樹脂粒子Iの空隙を埋めるので、合成樹脂粒子同士が接合した構造となる。

20

【0038】

【4】 エチレンオキシド滅菌処理

エチレンオキシドガスによる滅菌処理は、容器、タンク又はパイプ等の中にリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を入れ、エチレンオキシドガスを導入することにより行う。

【0039】

滅菌処理温度は一般に20～60℃が好ましい。また滅菌処理用のエチレンオキシドガスの濃度は一般に300 mg/L以上であるのが好ましい。滅菌処理時間は、条件にもよるが一般に1～8時間程度で良い。

【0040】

オートクレーブ中で高温高圧の水蒸気により滅菌処理を行うと、リン酸カルシウム—合成樹脂複合体は膨潤し、粒子間の結合力が弱まるため脆くなってしまう。これに対して、エチレンオキシドガスによる本発明の滅菌処理では、高温高圧の水蒸気による処理の必要がないので、リン酸カルシウム—合成樹脂複合体の強度低下はほとんどない。従って、エチレンオキシドガスにより滅菌処理したリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を生理食塩水に数日間浸漬しても、複合体の三点曲げ強度はほとんど低下しない。またリン酸カルシウム—合成樹脂複合体をエチレンオキシドガスにより滅菌処理すると、その後オートクレーブ中で高温高圧の水蒸気により滅菌処理しても、複合体の三点曲げ強度（生理食塩水に数日間浸漬後）はほとんど低下しない。

30

【0041】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

40

【0042】

実施例1

1200℃の大気炉で焼成した10.0 gの多孔質リン酸カルシウム顆粒（粒径0.2～0.6 mm、カルシウム／リンのモル比1.67）、4.0 gの架橋アクリル粉体（平均粒径3.0 μm、ケミスノーMP-300、綜研化学（株）製）、及び1.0 gの非架橋アクリル粉体（平均粒径1.5 μm、ケミスノーMP-1400、綜研化学（株）製）を混合し、図2～4に示す加圧加熱装置の成形型（内形状幅27 mm×35 mm×高さ60 mm）に充填した。成形型中の混合物を上下から10 MPaの圧力

50

で加圧しながら、240℃の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

【0043】

得られたリン酸カルシウム顆粒—合成樹脂複合体を、フライス及びバンドソーを用いて加工し、5.0 mm×5.0 mm×5.0 mmの複数個の複合体を得た。これらの複合体の中から任意の一つを選び、三点曲げ強度を測定したところ、35.3 MPaであった。この複合体を容器に入れ、エチレンオキサイドガス濃度900 mg/Lを55℃で62分間導入して滅菌処理した。

【0044】

滅菌処理したリン酸カルシウム顆粒—合成樹脂複合体の三点曲げ強度は35.4 MPaとほとんど変わらなかった。さらにこの複合体を37℃の生理食塩水に一週間浸漬しても、三点曲げ強度は34.6 MPaとほとんど変わらなかった。

【0045】

比較例1

1200℃の大気炉で焼成した10.0 gの多孔質リン酸カルシウム顆粒（粒径0.2～0.6 mm、カルシウム／リンのモル比1.67）、4.0 gの架橋アクリル粉体（平均粒径3.0 μm、ケミスノーMP-300、綜研化学（株）製）、及び1.0 gの非架橋アクリル粉体（平均粒径1.5 μm、ケミスノーMP-1400、綜研化学（株）製）を混合し、図2～4に示す加圧加熱装置の成形型（内形状幅27 mm×35 mm×高さ60 mm）に充填した。成形型中の混合物を上下から10 MPaの圧力で加圧しながら、240℃の加熱温度に5分間保持した。その後冷却し、室温で加圧を開放した。

【0046】

得られたリン酸カルシウム顆粒—合成樹脂複合体を、フライス及びバンドソーを用いて加工し、5.0 mm×5.0 mm×5.0 mmの複数個の複合体を得た。これらの複合体の中から任意の一つを選び、三点曲げ強度を測定したところ、35.3 MPaであった。次に複合体をオートクレーブにより121℃で20分間滅菌処理した後で三点曲げ強度を測定したところ、26.9 MPaに低下した。さらに滅菌処理した複合体を37℃の生理食塩水に一週間浸漬した後三点曲げ強度を測定したところ、27.1 MPaとほとんど変わらなかった。

【0047】

【発明の効果】

上記の通り、本発明のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体は、エチレンオキサイドガスで滅菌処理を行うことにより、オートクレーブ中で高温高圧の水蒸気により滅菌処理することにより起こる劣化がなく、高い強度を保持することができる。かかるリン酸カルシウム—合成樹脂複合体は、人口歯根や骨補強材等の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物が成形型に充填された状態（加圧加熱処理前）を示す拡大断面図である。

【図2】本発明の方法を実施するための真空加圧加熱装置の構成を示す概略図である。

【図3】図2の真空加圧加熱装置の成形部位を示す分解図である。

【図4】図3の真空加圧加熱装置の成形型にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物を充填した状態を示す縦断面図である。

【図5】リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物を加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を示す拡大断面図である。

【符号の説明】

I・・・合成樹脂粒子I

II・・・合成樹脂粒子II

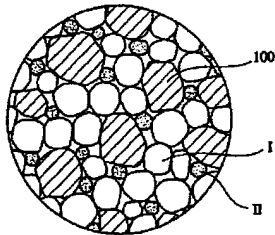
100・・・リン酸カルシウム粒子

1・・・加圧加熱装置

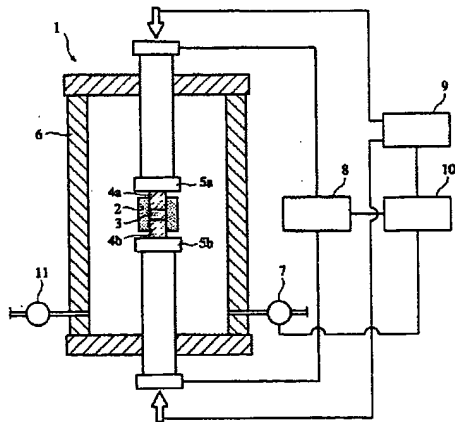
- 2・・・成形型
- 2a・・・キャビティー
- 3・・・リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子Ⅰ及びⅡとの混合物
- 4a・・・上パンチ
- 4b・・・下パンチ
- 5a, 5b・・・ラム
- 6・・・真空チャンバー
- 7・・・真空ポンプ
- 8・・・電源
- 9・・・加圧駆動機構
- 10・・・制御部
- 11・・・ガスポンプ

10

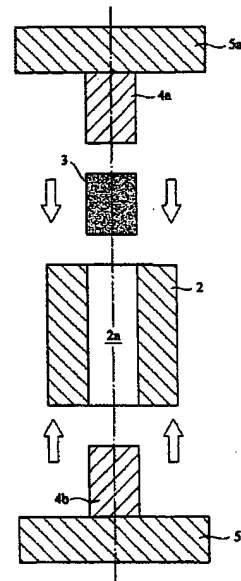
【図1】



【図2】

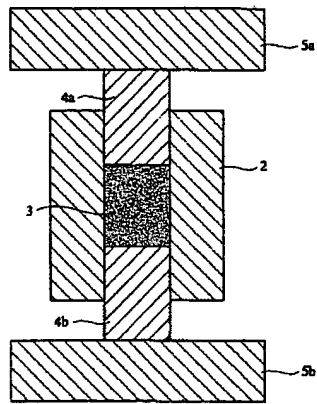


【図3】

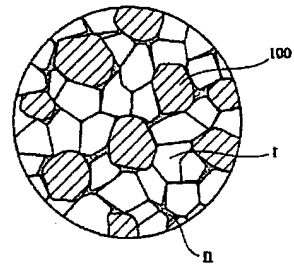


BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

// A 6 1 C 13/087

A 6 1 C 13/087

Fターム(参考) 4F073 AA09 BA18 BA19 BA47 BB02 DA08

4J002 BC03W BC03X BG00W BG00X DH046 FD016 GB01